

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 1 081 190 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
**07.03.2001 Patentblatt 2001/10**

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>: **C08L 71/12, C08L 25/06**

(21) Anmeldenummer: **00116665.1**

(22) Anmeldetag: **02.08.2000**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**AL LT LV MK RO SI**

(30) Priorität: **30.08.1999 DE 19941444**

(71) Anmelder:  
**BASF AKTIENGESELLSCHAFT  
67056 Ludwigshafen (DE)**

(72) Erfinder:  
• **Gottschalk, Axel, Dr.  
67435 Neustadt (DE)**  
• **Geprägs, Michael, Dr.  
67245 Lambsheim (DE)**  
• **Wünsch, Josef, Dr.  
67105 Schifferstadt (DE)**  
• **Weber, Martin, Dr.  
67487 Malkammer (DE)**

(54) **Flammgeschützte thermoplastische Formmassen**

(57) Flammgeschützte thermoplastische Formmas-  
sen, enthaltend als wesentliche Komponenten

A) 0,5 bis 15 Gew.-% an hochmolekularem syndio-  
taktischen Polymer auf der Basis von vinylaromati-  
schen Monomeren,

B) 1 bis 97,5 Gew.-% Polyphenylenether,

C) 1 bis 64,0 Gew.-% vinylaromatische amorphe  
Polymere,

D) 0 bis 50 Gew.-% Schlagzähmodifizier,

E) 1 bis 20 Gew.-% Flammenschutzmittel sowie

F) 0 bis 60 Gew.-% Zusatzstoffe oder Verarbei-  
tungshilfsmittel oder deren Mischungen.

**EP 1 081 190 A1**

## Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft flammgeschützte thermoplastische Formmassen, enthaltend als wesentliche Komponenten

5 A) 0,5 bis 15 Gew.-% an hochmolekularem syndiotaktischen Polymer auf der Basis von vinylaromatischen Monomeren,

B) 1 bis 97,5 Gew.-% Polyphenylenether,

10 C) 1 bis 64 Gew.-% vinylaromatische amorphe Polymere,

D) 0 bis 50 Gew.-% Schlagzähmodifizier,

15 E) 1 bis 20 Gew.-% Flammschutzmittel sowie

F) 0 bis 60 Gew.-% Zusatzstoffe oder Verarbeitungshilfsmittel oder deren Mischungen.

[0002] Des weiteren betrifft die Erfindung die Verwendung der erhaltenen Formmassen für die Herstellung von Formkörpern, Folien und Fasern sowie diese Formkörper, Folien und Fasern. Außerdem betrifft die Erfindung die Verwendung von hochmolekularem syndiotaktischen Polymer auf der Basis von vinylaromatischen Monomeren als Antitropfmittel für thermoplastische Formmassen sowie diese Antitropfmittel.

[0003] Werden thermoplastische Materialien entzündet, erweichen diese, sofern keine Vernetzungsreaktionen eintreten, zumeist recht schnell, da ihre Viskosität aufgrund der hohen Temperaturen stark abnimmt. Häufig trennen sich daher Teile des Materials vom Formkörper ab. Dieser Vorgang wird als Abtropfen oder, falls die Probe noch brennt, als brennendes Abtropfen bezeichnet. Durch abtropfende Materialteile können leicht andere Gegenstände entzündet und so ein Brandherd weitergetragen werden. Deshalb wurden bereits erhebliche Anstrengungen unternommen, wirksame Antitropfmittel für thermoplastische Formmassen zu entwickeln.

[0004] Für den Einsatz auf dem Gebiet der Elektrotechnik ist insbesondere die Prüfung der Flammwidrigkeit nach UL 94 von Bedeutung (z.B. beschrieben in J. Troitzsch, "International Plastics Flammability Handbook", S. 346 ff., Hanser Verlag, München, 1990). Bei dieser Prüfung werden vertikal befestigte Probekörper mehrfach beflammt. Dabei erhitzt sich der Probekörper sehr stark, was in vielen Fällen dazu führt, daß brennendes Polymermaterial abtropft und die unter dem Stab angebrachte Bodenwatte entzündet. Dieses unerwünschte Verhalten wird insbesondere dann beobachtet, wenn zum Erreichen kurzer Brandzeiten große Mengen an Flammschutzmittel eingesetzt werden müssen.

[0005] Das Problem des brennenden Abtropfens bei der UL 94-Prüfung ist seit langem bekannt und wird in der Technik meist durch Zusatz kleiner Mengen Teflon als Antitropfmittel gelöst (US-Patentschrift 4,107,232). Man ist jedoch aufgrund der offenkundigen Toxizität von bei der Verbrennung halogenhaltiger Substanzen freiwerdender Schadstoffe in jüngster Zeit bestrebt, den Einsatz derartiger Verbindungen in thermoplastischen Formmassen vollständig zu vermeiden.

[0006] Es ist beispielsweise bekannt, daß mittels Zusatz hochmolekularer bzw. ultrahochmolekularer Polymere zu thermoplastischen Formmassen aus Polyphenylenethern und Polystyrolen das brennende Abtropfen der Formmasse vollständig eingeschränkt oder unterbunden werden kann.

[0007] Thermoplastische Polymermischungen aus Polyphenylenether (PPE) und vinylaromatischen Polymeren wie Styrolpolymerisaten sind z.B. aus den US-Patentschriften 3,383,435; 4,128,602 sowie 4,128,603 bekannt. Solche Formmassen eignen sich zur Herstellung von Formteilen, die sich im Vergleich zu schlagzähmodifizierten Styrolpolymerisaten (HIPS, High Impact Polystyrol), die nicht mit Polyphenylenethern abgemischt sind, durch eine bessere Wärmeformbeständigkeit auszeichnen. Eine ausführliche Beschreibung der Eigenschaften dieser Polymermischungen findet sich auch in L. Bottenbruch, "Technische Polymer-Blends", Kunststoff Handbuch 3/2, S. 63 ff, Hanser Verlag, München, 1993.

[0008] Ein wesentlicher Vorteil der Polymerblends aus Polyphenylenether und Styrolpolymerisaten ist darin zu sehen, daß durch Beimengung halogenfreier Zusätze, wobei insbesondere phosphorhaltige Verbindungen zu erwähnen sind, Formmassen hergestellt werden können, die flammwidrig sind und daher für viele Anwendungen im Bereich der Elektrotechnik einsetzbar werden.

[0009] Als halogenfreies Antitropfmittel wird ultrahochmolekulares Polyethylen in der Europäischen Anmeldeschrift EP-A 550 204 beschrieben. Danach verhindert ein Zusatz an ultrahochmolekularem Polyethylen das Abtropfen von thermoplastischen Formmassen aus Polyphenylenethern und Styrolpolymeren vollständig. Aufgrund der Unverträglichkeit zwischen Polyethylen und Polyphenylenether bzw. Polystyrol führen jedoch schon kleine Mengen an Polyethylen zur Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften der Formmassen, wobei insbesondere die Schädigungsarbeit

$W_g$  drastisch abfällt.

[0010] In der EP-A-305 764 werden Polystyrole mit Molekulargewichten von mehr als 400 000 g/mol und breiter Molmassenverteilung als Antitropfmittel für Blends aus Polyphenylenethern und HIPS empfohlen.

[0011] Hochmolekulares Polystyrol wird ebenfalls zur Herstellung von Polyphenylenoxid/Polystyrol-Formmassen, die für die Blasformverarbeitung geeignet sind, verwendet (EP-A 476 366). Allerdings setzt zum einen dieses Antitropfmittel die Abtropfneigung der thermoplastischen Formmassen noch nicht genügend herab, zum anderen erhöht es die Schmelzeviskosität bei den für die Spritzgußverarbeitung relevanten Schergeschwindigkeiten. Auch die Zähigkeit der Formmassen wird mit steigendem Anteil an Antitropfmittel herabgesetzt.

[0012] Besonders nachteilig ist, daß sowohl bei der Verwendung von hochmolekularem Polystyrol als auch bei der Verwendung von hochmolekularem Polyethylen als Antitropfmittel mit längeren Brandzeiten bei der UL 94-Prüfung zu rechnen ist.

[0013] Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, flammgeschützte thermoplastische Formmassen, insbesondere Formmassen auf der Basis von Polyphenylenethern und amorphen vinylaromatischen Polymeren, bereitzustellen, die ein Antitropfmittel enthalten, welches die Fließfähigkeit, die Zähigkeit und insbesondere die Wärmeformbeständigkeit der Formmassen nicht nachteilig beeinflußt.

[0014] Demgemäß wurden die eingangs definierten thermoplastischen Formmassen gefunden. Des weiteren wurde deren Verwendung für die Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern sowie diese Fasern, Folien und Formkörper gefunden. Außerdem wurden die Verwendung von hochmolekularem syndiotaktischen Polymer auf der Basis von vinylaromatischen Monomeren als Antitropfmittel für thermoplastische Formmassen sowie diese Antitropfmittel gefunden.

[0015] Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen flammgeschützten thermoplastischen Formmassen

A) 0,5 bis 10 Gew.-% an hochmolekularem syndiotaktischen Polymer auf der Basis von vinylaromatischen Monomeren,

B) 10 bis 93,5 Gew.-% Polyphenylenether,

C) 5 bis 62,0 Gew.-% vinylaromatische amorphe Polymere,

D) 0 bis 40 Gew.-% Schlagzähmodifizier,

E) 1 bis 18 Gew.-% Flammenschutzmittel sowie

F) 0 bis 50 Gew.-% Zusatzstoffe oder Verarbeitungshilfsmittel oder deren Mischungen.

[0016] Die Summe der Gew.-% der einzelnen Komponenten beträgt 100.

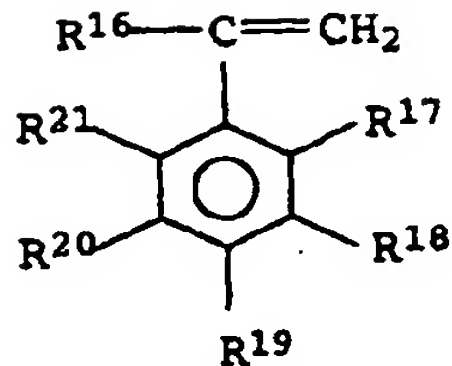
[0017] Als Antitropfmittel (Komponente A) werden hochmolekulare syndiotaktische Polymere auf der Basis von vinylaromatischen Monomeren eingesetzt. Bevorzugt wird hochmolekulares syndiotaktisches Polystyrol verwendet. Die Komponente A) liegt in den thermoplastischen Formmassen in Mengen von 0,5 bis 25, bevorzugt 0,5 bis 15 und besonders bevorzugt von 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formmasse, vor.

[0018] Das Molekulargewicht ( $M_w$ ) der Komponente A) liegt üblicherweise oberhalb 800.000 g/mol. Bevorzugt sind Molekulargewichte größer 1.200.000 und insbesondere größer 1.500.000 g/mol, bestimmt mittels Gelpermeationschromatographie. Die Molekulargewichtsverteilung ( $M_w/M_n$ ) nimmt im allgemeinen Werte im Bereich von 1,1 bis 6,0, vorzugsweise von 1,5 bis 5,5 an.

[0019] Geeignet als erfindungsgemäße Antitropfmittel sind in der Regel vinylaromatische Polymere, insbesondere Polystyrole, mit einem syndiotaktischen Anteil von mindestens 70 %, gemessen in *rr*-Triaden mittels  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie. Besonders geeignet ist hochmolekulares Polystyrol mit einem syndiotaktischen Anteil größer 95 % und insbesondere größer 98 %. Das verwendete hochmolekulare syndiotaktische Polymer liegt in teilkristalliner Form vor.

[0020] Die Schmelzpunkte der erfindungsgemäßen Polystyrole liegen regelmäßig oberhalb von 250°C.

[0021] Als geeignete vinylaromatische Monomere kommen Verbindungen der allgemeinen Formel IV in Frage



IV,

in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

$R^{16}$  Wasserstoff oder  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkyl,

$R^{17}$  bis  $R^{21}$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_1$ - bis  $C_{12}$ -Alkyl,  $C_6$ - bis  $C_{18}$ -Aryl, Halogen oder wobei zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen.

[0022] Bevorzugt werden vinylaromatische Verbindungen der Formel IV eingesetzt, in denen

$R^{16}$  Wasserstoff bedeutet und

$R^{17}$  bis  $R^{21}$  für Wasserstoff,  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkyl, Chlor oder Phenyl stehen oder wobei zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 12 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen, so daß sich als Verbindungen der allgemeinen Formel IV beispielsweise Naphthalinderivate oder Anthracenderivate ergeben.

[0023] Beispiele für solche bevorzugten Verbindungen sind:

[0024] Styrol, p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol, 2,4-Dimethylstyrol, 1,4-Divinylbenzol, 4-Vinylbiphenyl, 2-Vinylnaphthalin oder 9-Vinylanthracen.

[0025] Als Antitropfmittel A) können auch Mischungen verschiedener vinylaromatischer Verbindungen eingesetzt werden, vorzugsweise wird jedoch nur eine vinylaromatische Verbindung verwendet.

[0026] Besonders bevorzugte vinylaromatische Verbindungen sind Styrol und p-Methylstyrol.

[0027] Es können auch Mischungen unterschiedlicher hochmolekularer syndiotaktischer vinylaromatischer Polymere eingesetzt werden, die im Molekulargewicht oder im syndiotaktischen Anteil voneinander abweichen.

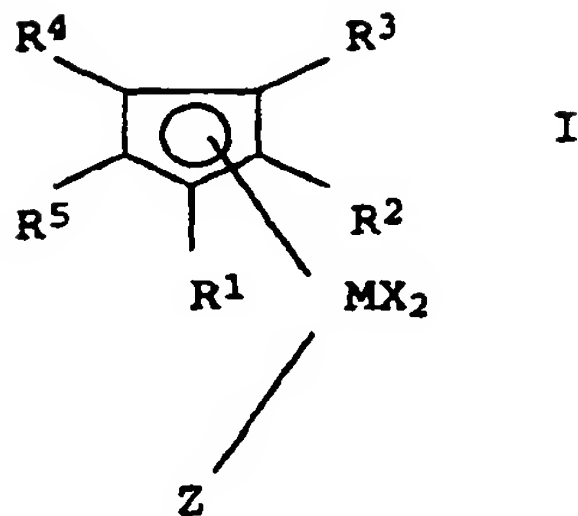
[0028] Besonders bevorzugt ist Polystyrol mit einem syndiotaktischen Anteil größer 98 % und einem Molekulargewicht ( $M_w$ ) größer 1.500.000 g/mol.

[0029] Die erfindungsgemäßen Antitropfmittel können auf verschiedene Weise mittels Übergangsmetallkatalyse erhalten werden. In einem Verfahren (I) werden Metallocenkatalysatorsysteme auf der Basis von Halbsandwich-Komplexen der Metalle der Gruppen IV B und VB des Periodensystems der Elemente und offenkettigen oder cyclischen Alu-moxanverbindungen als metalloceniumionenbildender Komponente verwendet, wobei die miteinander vermengten Komponenten vor der Zugabe zum Monomer einem Ageing-Prozeß unterzogen werden.

[0030] In einem weiteren Verfahren (II) wird die Polymerisation mittels eines Metallocenkatalysatorsystems, enthaltend die genannten Halbsandwich-Komplexe und metalloceniumionenbildende Verbindungen, in Gegenwart von Wasserstoff durchgeführt.

[0031] Als Metallocenkatalysatorsysteme für die genannten Verfahren sind solche bevorzugt, die als aktive Bestandteile

A) Metallocenkomplexe der allgemeinen Formel I



in der die Substituenten die folgende Bedeutung haben:

M Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal,

20 X Fluor, Chlor, Brom, Iod, Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atome im Arylrest, -OR<sup>6</sup> oder -NR<sup>6</sup>R<sup>7</sup>,

wobei R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Fluoralkyl oder Fluoraryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest bedeuten,

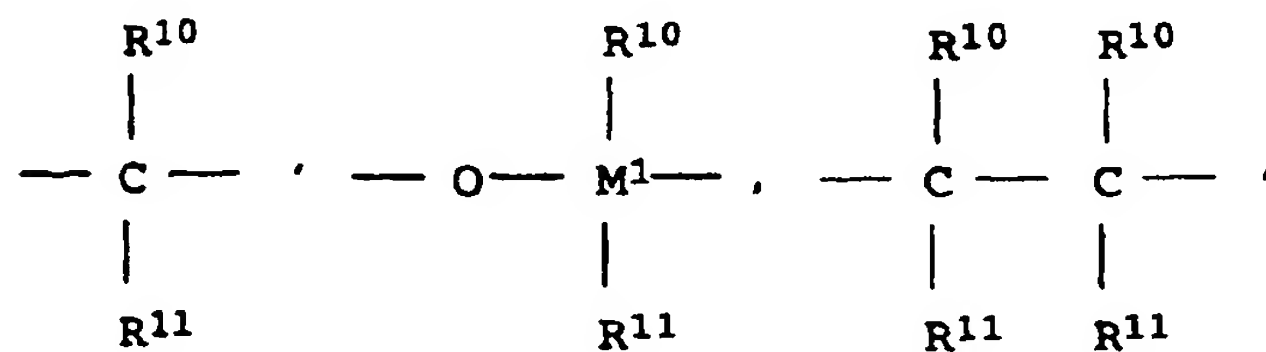
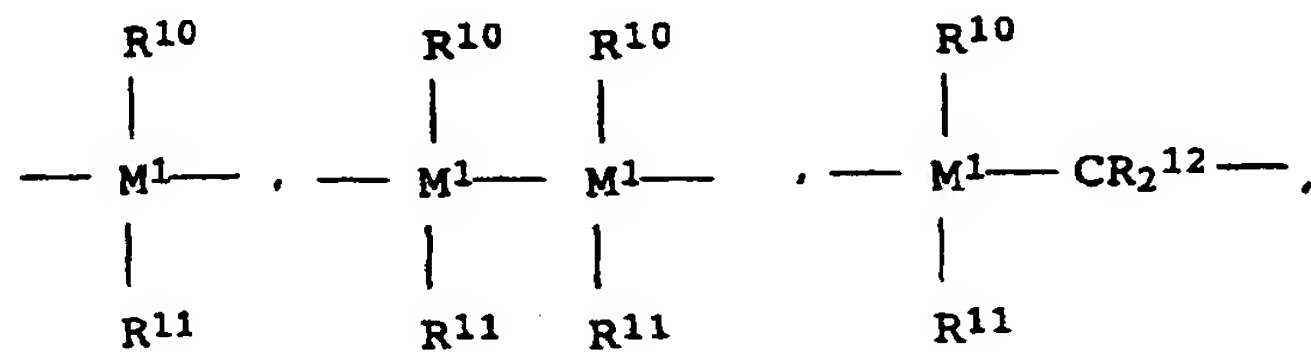
25 R<sup>1</sup> bis R<sup>5</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl als Substituent tragen kann, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl oder Arylalkyl, wobei gegebenenfalls auch zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen können oder Si(R<sup>8</sup>)<sub>3</sub> mit

30 R<sup>8</sup> C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl oder C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl,

Z für X steht

35 oder wobei die Reste R<sup>5</sup> und Z gemeinsam eine Gruppierung - R<sup>9</sup>-A- bilden, in der

R<sup>9</sup>



= BR<sup>10</sup>, = AlR<sup>10</sup>, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, = SO, = SO<sub>2</sub>, = NR<sup>10</sup>, = CO, = PR<sup>10</sup> oder = P(O)R<sup>10</sup>

ist,

wobei  $R^{10}$ ,  $R^{11}$  und  $R^{12}$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkylgruppe, eine  $C_1$ - $C_{10}$ -Fluoralkylgruppe, eine  $C_6$ - $C_{10}$ -Fluorarylgruppe, eine  $C_6$ - $C_{10}$ -Arylgruppe, eine  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkoxygruppe, eine  $C_2$ - $C_{10}$ -Alkenylgruppe, eine  $C_7$ - $C_{40}$ -Arylalkylgruppe, eine  $C_8$ - $C_{40}$ -Arylalkenylgruppe oder eine  $C_7$ - $C_{40}$ -Alkylarylgruppe bedeuten oder  $R^{10}$  und  $R^{11}$  oder  $R^{10}$  und  $R^{12}$  jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden, und

$M^1$  Silicium, Germanium oder Zinn ist,

A  $—O—$ ,  $—S—$ ,  $\text{NR}^{13}$  oder  $\text{PR}^{13}$  bedeuten, mit

$R^{13}$   $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl,  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Aryl,  $C_3$ - bis  $C_{10}$ -Cycloalkyl, Alkylaryl,  $\text{Si}(\text{R}^{14})_3$ ,  $\{\text{CH}_2\}_n\text{O}-\text{R}^{14}$ ,  $\{\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}\}_n\text{R}^{14}$  oder  $\{\text{CH}_2-\text{O}\}_n\text{R}^{14}$  mit

$R^{14}$  Wasserstoff,  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl,  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Aryl, das seinerseits mit  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylgruppen substituiert sein kann oder  $C_3$ - bis  $C_{10}$ -Cycloalkyl und

n für 1, 2 oder 3 steht

und

B) eine metalloceniumionenbildende Verbindung

enthalten.

[0032] Besonders bevorzugte Metallocenkomplexe der allgemeinen Formel I sind solche, in denen

M für Titan, Zirkonium oder Hafnium, insbesondere für Titan steht,

X Chlor,  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkyl oder  $-\text{OR}^6$  bedeutet, mit

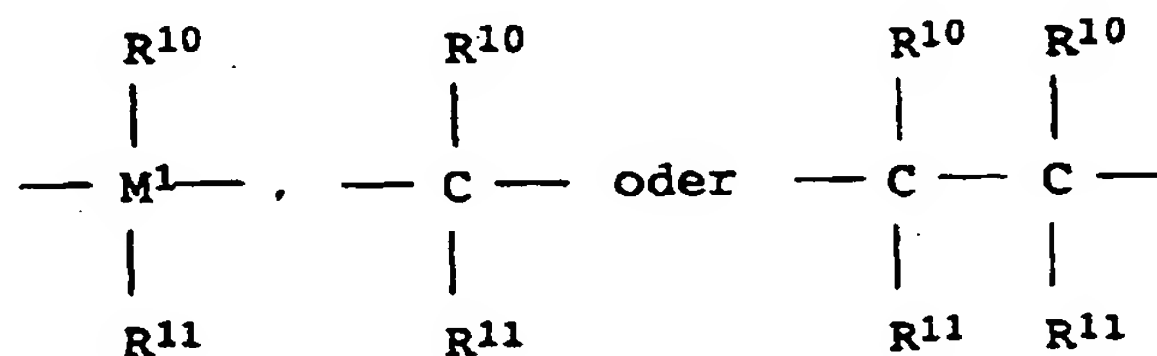
$R^6$   $C_1$ - bis  $C_6$ -Alkyl, insbesondere Methyl, Ethyl, Propyl oder n-Butyl,

$R^1$  bis  $R^5$  für Wasserstoff,  $C_1$ - bis  $C_6$ -Alkyl, insbesondere Methyl, Ethyl, Propyl, n-Butyl oder tert.-Butyl, Phenyl oder zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen,

Z für X steht

oder wobei die Reste  $R^5$  und Z gemeinsam eine Gruppierung  $-\text{R}^9$ -A-bilden, in der

$R^9$



bedeutet, mit

$R^{10}$  und  $R^{11}$  Wasserstoff oder  $C_1$ - bis  $C_6$ -Alkyl und

M<sup>1</sup> Silicium,

A für NR<sup>13</sup> steht, mit

5 R<sup>13</sup> C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkyl, insbesondere Methyl, Ethyl, Propyl, n-Butyl oder tert.-Butyl, Phenyl oder {CH<sub>2</sub>}<sub>n</sub>O-R<sup>14</sup>

R<sup>14</sup> C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl, insbesondere Methyl bedeutet und

10 n für die Zahl 2 steht.

[0033] Als besonders geeignete Metallocenkomplexe der allgemeinen Formel I sind zu nennen:

Pentamethylcyclopentadienyltitantrichlorid,

15 Pentamethylcyclopentadienyltitantrimethyl,

Pentamethylcyclopentadienyltitantrimethylat,

20 [(Methoxyethylamido)dimethylsilyl(tetramethylcyclopentadienyl)]dichlorotitan,

[(Methoxyethylamido)dimethylsilyl(tetramethylcyclopentadienyl)]dimethyltitan,

25 [(Methoxyethylamido)dimethylsilyl(3-tert.-butylcyclopentadienyl)]dichlorotitan,

[Methoxyethylamido)dimethylsilyl(3-tert.-butylcyclopentadienyl)]dimethyltitan,

[(Methoxyethylamido)dimethylsilyl(cyclopentadienyl)]dichlorotitan,

30 [(Methoxyethylamido)dimethylsilyl(cyclopentadienyl)]dimethyltitan,

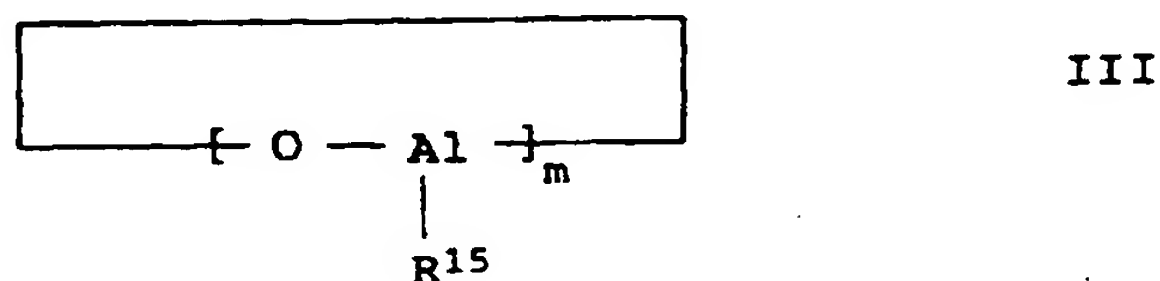
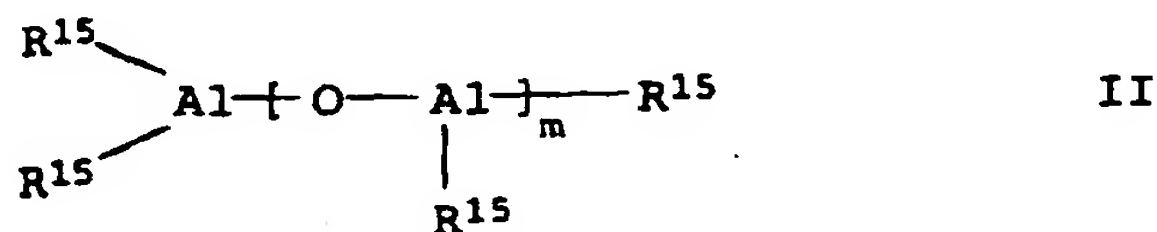
[(tert.-Butylamido)dimethylsilyl(tetramethylcyclopentadienyl)]dichlorotitan.

[0034] Mischungen verschiedener Metallocenkomplexe können auch eingesetzt werden.

35 [0035] Die Komplexe der allgemeinen Formel I sowie Verfahren zu ihrer Herstellung sind an sich bekannt und beispielsweise in Organometallics 1995, Vol. 14, No. 7, Seite 3129 bis 3131, und im Journal of Organometallic Chemistry, 369 (1989), 359-370, beschrieben.

[0036] Als metalloceniumionenbildende Verbindung B) können die Katalysatorsysteme offenkettige oder cyclische Alumoxanverbindungen enthalten.

40 [0037] Geeignet sind beispielsweise offenkettige oder cyclische Alumoxanverbindungen der allgemeinen Formel II oder III





wobei R<sup>15</sup> eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylgruppe bedeutet, bevorzugt Methyl- oder Ethylgruppe und m für eine ganze Zahl von 5 bis 30, bevorzugt 10 bis 25 steht.

[0038] Die Herstellung dieser oligomeren Alumoxanverbindungen erfolgt üblicherweise durch Umsetzung einer Lösung von Trialkylaluminium mit Wasser und ist u.a. in der EP-A 284 708 und der US-A 4,794,096 beschrieben.

[0039] In der Regel liegen die dabei erhaltenen oligomeren Alumoxanverbindungen als Gemische unterschiedlich langer, sowohl linearer als auch cyclischer Kettenmoleküle vor, so daß in als Mittelwert anzusehen ist. Die Alumoxanverbindungen können auch im Gemisch mit anderen Metallalkylen, bevorzugt mit Aluminiumalkylen vorliegen.

[0040] Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die Metallocenkomplexe und die oligomere Alumoxanverbindung in solchen Mengen zu verwenden, daß das atomare Verhältnis zwischen Aluminium aus der oligomeren Alumoxanverbindung und dem Übergangsmetall aus den Metallocenkomplexen im Bereich von 10:1 bis 10<sup>6</sup>:1, insbesondere im Bereich von 10:1 bis 10<sup>4</sup>:1, liegt.

[0041] Als Lösungsmittel für diese Katalysatorsysteme werden üblicherweise aromatische Kohlenwasserstoffe eingesetzt, bevorzugt mit 6 bis 20 C-Atomen, insbesondere Xylole und Toluol sowie deren Mischungen.

[0042] Als metalloceniumionenbildende Verbindung B) können auch Koordinationskomplexverbindungen, ausgewählt aus der Gruppe der starken, neutralen Lewissäuren, der ionischen Verbindungen mit lewissauren Kationen und der ionischen Verbindungen mit Brönstedsäuren als Kationen eingesetzt werden.

[0043] Als starke neutrale Lewissäuren sind Verbindungen der allgemeinen Formel V



V

bevorzugt, in der

M<sup>2</sup> ein Element der III. Hauptgruppe des Periodensystems bedeutet, insbesondere B, Al oder Ga, vorzugsweise B,

X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup> und X<sup>3</sup> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Halogenalkyl oder Halogenaryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atome im Arylrest oder Fluor, Chlor, Brom oder Jod stehen, insbesondere für Halogenaryle, vorzugsweise für Pentafluorphenyl.

[0044] Besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel V, in der X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup> und X<sup>3</sup> gleich sind, vorzugsweise Tris(pentafluorphenyl)boran. Diese Verbindungen sowie Verfahren zu ihrer Herstellung sind an sich bekannt und beispielsweise in der WO 93/3067 beschrieben.

[0045] Als ionische Verbindungen mit lewissauren Kationen sind Verbindungen der allgemeinen Formel VI



VI

geeignet, in denen

Y ein Element der I. bis VI. Hauptgruppe oder der I. bis VIII. Nebengruppe des Periodensystems bedeutet,

Q<sub>1</sub> bis Q<sub>z</sub> für einfach negativ geladene Reste wie C<sub>1</sub>- bis C<sub>28</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Halogenalkyl, Halogenaryl mit jeweils 6 bis 20 C-Atomen im Aryl- und 1 bis 28 C-Atome im Alkylrest, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, welches gegebenenfalls mit C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylgruppen substituiert sein kann, Halogen, C<sub>1</sub>- bis C<sub>28</sub>-Alkoxy, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryloxy, Silyl- oder Mercaptylgruppen

a für ganze Zahlen von 1 bis 6 steht,

z für ganze Zahlen von 0 bis 5

d der Differenz a - z entspricht, wobei d jedoch größer oder gleich 1 ist.

[0046] Besonders geeignet sind Carboniumkationen, Oxoniumkationen und Sulfoniumkationen sowie kationische Übergangsmetallkomplexe. Insbesondere sind das Triphenylmethylkation, das Silberkation und das 1,1'-Dimethylferrocenylikation zu nennen.

[0047] Bevorzugt besitzen sie nicht koordinierende Gegenionen, insbesondere Borverbindungen, wie sie auch in der WO 91/09882 genannt werden, bevorzugt Tetrakis(pentafluorphenyl)borat.

[0048] Ionische Verbindungen mit Brönsted-Säuren als Kationen und vorzugsweise ebenfalls nicht koordinierende



Gegenionen sind in der WO 93/3067 genannt, bevorzugtes Kation ist das N,N-Dimethylanilinium.

[0049] Es hat sich als besonders geeignet erwiesen, wenn das molare Verhältnis von Bor aus der metalloceniumionenbildenden Verbindung zu Übergangsmetall aus dem Metallocenkomplex im Bereich von 0,1:1 bis 10:1 liegt, insbesondere im Bereich von 1:1 bis 5:1.

5 [0050] Die Polymerisation in Gegenwart von Wasserstoff gemäß Verfahren (II) kann unter Normal- oder auch erhöhtem Druck, zum Beispiel einem Wasserstoffpartialdruck im Bereich von 0,05 bis 6 bar durchgeführt werden.

[0051] Die genannten Verfahren können in Lösung, Dispersion oder Masse vorgenommen werden. Besonders bevorzugt ist die Massepolymerisation.

10 [0052] Als Komponente B) wird erfindungsgemäß wenigstens ein an sich bekannter Polyphenylenether (PPE) verwendet, wobei es sich um Homo-, Co- oder Pfropfcopolymere handeln kann. Insbesondere sind dies Verbindungen auf Basis von substituierten, insbesondere disubstituierten Polyphenylenethern, wobei der Ethersauerstoff der einen Einheit an den Benzolkern der benachbarten Einheit gebunden ist. Vorzugsweise werden in 2- und/oder 6-Stellung zum Sauerstoffatom substituierte Polyphenylenether verwendet. Als Beispiele für Substituenten sind Halogenatome, wie Chlor oder Brom, und Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, die vorzugsweise kein  $\alpha$ -ständiges tertiäres Wasserstoffatom aufweisen, z.B. Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder Butylreste, zu nennen. Die Alkylreste können wiederum durch Halogenatome, wie Chlor oder Brom, oder durch eine Hydroxylgruppe substituiert sein. Weitere Beispiele möglicher Substituenten sind Alkoxyreste, vorzugsweise mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen, wie Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy und n-Butoxy, oder gegebenenfalls durch Halogenatome und/oder Alkylgruppen substituierte Phenylreste. Ebenfalls geeignet sind Copolymere verschiedener Phenole, beispielsweise Copolymere von 2,6-Dimethylphenol und 2,3,6-Trimethylphenol. Selbstverständlich können auch Gemische verschiedener Polyphenylenether eingesetzt werden. Die Polyphenylenether B) sind in den erfindungsgemäßen Formmassen in einer Menge von 1 bis 97,5, bevorzugt 10 bis 93,5 und insbesondere 25 bis 60 Gew.-% enthalten. Geeignete Polyphenylenether und Verfahren zu deren Herstellung werden zum Beispiel in den US-Patentschriften US- 3,306,874, US 3,306,875, US 3,257,357 und US 3,257,358 beschrieben.

20 [0053] Beispiele für geeignete Polyphenylenether sind Poly(2,6-dilauryl-1,4-phenylenether), Poly(2,6-diphenyl-1,4-phenylenether), Poly(2,6-dimethoxy-1,4-phenylenether), Poly(2,6-diethoxy-1,4-phenylenether), Poly(2-methoxy-6-ethoxy-1,4-phenylenether), Poly(2-ethyl-6-stearyloxy-1,4-phenylenether), Poly(2,6-dichlor-1,4-phenylenether), Poly(2-methyl-6-phenyl-1,4-phenylenether), Poly(2,6-dibenzyl-1,4-phenylenether), Poly(2-ethoxy-1,4-phenylenether), Poly(2-chlor-1,4-phenylenether), Poly(2,5-dibrom-1,4-phenylenether). Bevorzugt werden Polyphenylenether eingesetzt, bei denen die Substituenten Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen sind; als besonders geeignet haben sich 30 Poly(2,6-dialkyl-1,4-phenylenether) erwiesen, wie Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylenether), Poly(2,6-diethyl-1,4-phenylenether), Poly(2-methyl-6-ethyl-1,4-phenylenether), Poly(2-methyl-6-propyl-1,4-phenylenether), Poly(2,6-dipropyl-1,4-phenylenether) oder Poly(2-ethyl-6-propyl-1,4-phenylenether). Besonders bevorzugt wird Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylenether) eingesetzt, insbesondere solches mit einer intrinsischen Viskosität im Bereich von 0,30 bis 0,60 dl/g (gemessen in Toluol bei 25°C und einer Konzentration von 0,6 g/100 ml).

35 [0054] Unter Polyphenylenether im Sinne der Erfindung sollen auch solche verstanden werden, die mit Monomeren, wie Fumarsäure, Zitronensäure, Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid modifiziert sind. Üblicherweise wird der Polyphenylenether durch Einbau mindestens einer Carbonyl-, Carbonsäure-, Säureanhydrid-, Säureamid-, Säureimid-, Carbonsäureester-, Carboxylat-, Amino-, Hydroxyl-, Epoxi-, Oxazolin-, Urethan-, Harnstoff-, Lactam- oder Halogenbenzylgruppe modifiziert, so daß eine hinreichende Verträglichkeit mit dem zweiten Polymeren der Mischung, dem Polyamid, gewährleistet ist. Derartige Polyphenylenether sind u.a. in der WO-A 86/02086, WO-A- 87/00540, EP-A-0 222 40 246, EP-A-0 223 116 und EP-A-0 254 048 beschrieben.

[0055] Die Modifizierung wird im allgemeinen durch Umsetzung eines Polyphenylenethers mit einem Modifizierungsmittel, das mindestens eine der oben genannten Gruppen enthält, in Lösung (WO-A 86/2086), in wäßriger Dispersion, in einem Gasphasenverfahren (EP-A-25 200) oder bevorzugt in der Schmelze, gegebenenfalls in Gegenwart von geeigneten vinylaromatischen Polymeren oder Schlagzähmodifiern, durchgeführt, wobei wahlweise Radikalstarter zugegen sein können.

45 [0056] Besonders geeignete Modifizierungsmittel sind Maleinsäure, Methylmaleinsäure, Itaconsäure, Tetrahydrophthal-säure, deren Anhydride und Imide, Fumarsäure, die Mono- und Diester dieser Säuren, z.B. mit C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkanolen, die Mono- oder Diamide dieser Säuren wie N-Phenylmaleinimid, Maleinhydrazid, das Säurechlorid des Trimelithsäureanhydrids, Benzol-1,2-dicarbonensäureanhydrid-4-carbonsäure-essigsäureanhydrid, Chlorethanoylsuccinaldehyd, Chlorformylsuccinaldehyd, Zitronensäure und Hydroxysuccinsäure. Bevorzugt sind als Modifier Fumarsäure und Zitronensäure, besonders bevorzugt ist Zitronensäure, insbesondere wasserfreie Zitronensäure.

50 [0057] Die Komponente B) kann ausschließlich aus nicht modifiziertem Polyphenylenether, ausschließlich aus modifiziertem Polyphenylenether oder aus einer beliebigen Mischung von nicht modifiziertem und modifiziertem Polyphenylenether bestehen. Hinsichtlich der physikalischen Eigenschaften der Polyphenylenether werden bevorzugt solche eingesetzt, die ein mittleres Molekulargewicht  $M_w$  (Gewichtsmittel) von 8000 bis 70000, vorzugsweise 12000 bis 60000 und insbesondere 25000 bis 50000 g/mol, aufweisen. Dies entspricht einer Grenzviskosität von etwa 0,18 bis 0,9, vorzugsweise von 0,25 bis 0,7 und insbesondere von 0,39 bis 0,6 dl/g, gemessen in Chloroform bei 25°C nach DIN

53 726.

[0058] Die Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung erfolgt im allgemeinen mittels Gelpermeationschromatographie (Shodex-Trennsäule 0,8 x 50 cm des Typs A 803, A 804 und A 805 mit Tetrahydrofuran (THF) als Elutionsmittel bei Raumtemperatur). Die Lösung der PPE-Proben in THF erfolgt unter Druck bei 110°C, wobei 0,16 ml einer 0,25 gew.-%igen Lösung injiziert werden. Die Detektion erfolgt im allgemeinen mit einem UV-Detektor. Die Säulen werden mit PPE-Proben geeicht, deren absolute Molekulargewichtsverteilungen über eine GPC-Laser-Lichtstreuungskombination bestimmt werden können.

[0059] Als Komponente C) werden amorphe vinylaromatische Polymere eingesetzt. Die vinylaromatischen Polymere C) unterscheiden sich von denen im Antitropfmittel enthaltenen Polymeren. Während es bei der Komponente C) grundsätzlich um amorphe Polymere handelt, stellen die Verbindungen A) stets teilkristalline oder kristalline Materialien dar. Bevorzugt sind dies schlagzähmodifizierte vinylaromatische Polymere, die mit der Komponente B) verträglich sind. Die Komponente C) ist in den erfindungsgemäßen Formmassen in Mengen von 1 bis 64,0, bevorzugt 5 bis 62 Gew.-% enthalten.

[0060] Beispiele für bevorzugte, mit Polyphenylenethern verträgliche vinylaromatische Polymere sind der Monographie von O. Olabisi, Polymer-Polymer Miscibility, Academic Press, 1979, S. 224 bis 230 und 245 zu entnehmen.

[0061] Als Homopolymerisate kommen dabei neben Polystyrol auch die Polymerisate von Styrolhomologen, wie p-Methylstyrol,  $\alpha$ -Methylstyrol oder Divinylbenzol in iso- oder ataktischer Form, entweder allein oder in Form einer beliebigen Mischung, in Betracht.

[0062] Die Homopolymerisate werden im allgemeinen nach den bekannten Verfahren in Masse, Lösung oder Suspension hergestellt (vgl. Ullmanns Enzyklopädie der techn. Chemie, Band 19, Seiten 265 bis 272, Verlag Chemie, Weinheim, 1980; H. Gausepohl, R. Gellert, "Polystyrol", Kunststoffhandbuch 4, S. 37 - 144, Hanser Verlag, München, 1996). Die Homopolymerisate können Gewichtsmittel des Molekulargewichts  $M_w$  von 3000 bis 300000 aufweisen, die nach üblichen Methoden bestimmt werden können. Geeignetes Standard-Polystyrol wird nach dem Verfahren der anionischen bzw. radikalischen Polymerisation hergestellt.

[0063] Als Comonomere zur Herstellung von Copolymerisaten kommen z.B. Methacrylsäure, Methacrylsäurealkylester mit 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest, Cyclohexylmethacrylat, Isobornylmethacrylat, Acrylnitril, Methacrylnitril und Maleinsäureanhydrid sowie Maleinsäureimide, Acrylamid und Methacrylamide sowie deren N,N- oder N-alkylsubstituierten Derivate mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest in Frage. Beispiele für  $C_{1-10}$ -Alkylreste umfassen  $C_{1-4}$ -Alkylreste obiger Definition sowie n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl und deren verzweigte Analoga.

[0064] Die Comonomeren sind je nach ihrer chemischen Struktur in unterschiedlichen Mengen in den Styrolpolymerisaten enthalten. Entscheidend für den Gehalt an Comonomeren im Mischpolymerisat ist die Mischbarkeit des Copolymerisates mit dem Polyphenylenether B). Solche Mischungsgrenzen sind bekannt und beispielsweise in der US 4,360,618, 4,405,753 und in der Veröffentlichung von J.R. Fried, G.A. Hanna, Polymer Eng. Sci., Band 22 (1982), Seite 705 ff. beschrieben.

[0065] Beispiele für geeignete Copolymerisate sind Styrol-Acrylnitril-Copolymere,  $\alpha$ -Methylstyrol-Acrylnitril-Copolymere, Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Styrol-Phenylmaleinimid-Copolymere, Styrol-Methylmethacrylat-Copolymere, Styrol-Methylmethacrylat-Acrylnitril-Copolymere, Styrol-Acrylnitril-Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Styrol-Acrylnitril-Phenylmaleinimid-Copolymere,  $\alpha$ -Methylstyrol-Acrylnitril-Methylmethacrylat-Copolymere,  $\alpha$ -Methylstyrol-Acrylnitril-t-Butylmethacrylat-Copolymere, Styrol-Acrylnitril-t-Butylmethacrylat-Copolymere.

[0066] Die Herstellung der Copolymeren erfolgt nach bekannten Verfahren, die beispielsweise in Ullmanns Enzyklopädie der techn. Chemie, Band 19, Verlag Chemie, Weinheim (1980), Seite 273 ff. beschrieben sind. Die Copolymerisate haben im allgemeinen Gewichtsmittel des Molekulargewichts ( $M_w$ ) von 10000 bis 300000, die nach üblichen Methoden bestimmt werden können.

[0067] Als schlagzähmodifizierte Styrolpolymerisate eignen sich Homo- und Copolymerisate von vinylaromatischen Monomeren mit 8 bis 12 C-Atomen, welche in Gegenwart eines Kautschuks hergestellt werden. Der Kautschukgehalt beträgt 5 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 8 bis 17 Gew.-%. Eine Beschreibung der Struktur, Eigenschaften und Herstellung schlagzähmodifizierter Polystyrole findet sich in der Übersichtsliteratur (A. Echte, F. Haaf, J. Hambrecht in Angew. Chem. (Int. Ed. Engl.) 20, 344-361, (1981); sowie im Kunststoffhandbuch, Band Polystyrol, Carl Hanser Verlag (1968)).

[0068] Geeignete schlagzähmodifizierte Polystyrole sind größtenteils im Handel erhältlich und weisen eine Viskositätszahl (VZ) der Hartmatrix von 50 bis 130 ml/g (0,5 %ig in Toluol bei 23°C) auf, vorzugsweise von 60 bis 90 ml/g, besonders bevorzugt von 80 ml/g.

[0069] Bevorzugt werden Standard-Polystyrol und schlagzähes Polystyrol, deren toluollöslicher Anteil ein mittleres Molekulargewicht  $M_w$  von 50000 bis 500000 g/mol aufweist und die gegebenenfalls noch mit Additiven, wie beispielsweise Mineralöl, Stabilisator, Antistatika, Flammenschutzmittel oder Wachsen ausgerüstet sind.

[0070] Als monovinylaromatische Verbindungen für schlagzähmodifizierte Styrolpolymerisate kommen dabei insbesondere Styrol und die kern- oder seitenkettensubstituierten Styrole in Betracht. Bevorzugte Substituenten sind Halogenatome, wie insbesondere Chlor und Brom, Hydroxyl und  $C_{1-4}$ -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-

Butyl und t-Butyl. Als Beispiele für diese Verbindungen seien Chlorstyrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Styrol, p-Methylstyrol, Vinyltoluol und p-t-Butylstyrol genannt. Vorzugsweise wird jedoch Styrol allein verwendet.

**[0071]** Darüber hinaus können die eingesetzten schlagzähen Polystyrole durch die Verwendung spezieller Polybutadien-Kautschuke z.B. mit gegenüber herkömmlichen Kautschuken verändertem 1,4-cis- bzw. 1,4-trans-Anteil oder 1,2- und 1,4-Verknüpfungsanteil strukturell verändert sein. Bevorzugt sind solche schlagzähen Polystyrole mit einem Polybutadienanteil von 9 - 11 Gew.-%. Besonders bevorzugt ist dabei schlagzähes Polystyrol mit Zellteilchenmorphologie. Die mittlere Teilchengröße der Weichkomponente sollte im Bereich von 1,9 - 3,5  $\mu\text{m}$  liegen. Ferner können anstelle von Polybutadienkautschuk auch andere Dienkautschuke sowie Elastomere von der Art des Ethylen-Propylen-Dien-Copolymer (EPDM-Kautschuk) sowie hydrierte Dienkautschuke eingesetzt werden.

**[0072]** Die am häufigsten angewandten Verfahren zur Herstellung schlagzähmodifizierter Styrolpolymerisate sind die Polymerisation in Masse oder Lösung in Gegenwart eines Kautschuks, wie beispielsweise in der US-Patentschrift 2,694,692 beschrieben, und Verfahren zur Massesuspensionspolymerisation, wie beispielsweise zu finden in der US-Patentschrift 2,862,906. Selbstverständlich sind auch andere Verfahren anwendbar, sofern die gewünschte Teilchengröße der Kautschukphase eingestellt wird.

**[0073]** Als Schlagzähmodifizier (Komponente D) werden schlagzähmodifizierende Kautschuke in Anteilen von 0 bis 50, vorzugsweise in Anteilen von 0 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formmasse, eingesetzt.

**[0074]** Als Komponente D) können von der Komponente C) verschiedene, natürliche oder synthetische Kautschuke eingesetzt werden. Neben Naturkautschuk sind als Schlagzähmodifizier einsetzbar z.B. Polybutadien, Polyisopren oder Mischpolymerisate des Butadiens und/oder Isoprens mit Styrol und anderen Comonomeren, die eine Glasübergangstemperatur, bestimmt nach K.H. Illers und H. Breuer, Kolloidzeitschrift 190 (1), 16-34 (1963), von  $-100^{\circ}\text{C}$  bis  $+25^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise unter  $0^{\circ}\text{C}$  aufweisen. Außerdem können auch entsprechend hydrierte Produkte eingesetzt werden.

**[0075]** Bevorzugte Schlagzähmodifizier D) sind Blockpolymere, insbesondere Zwei- oder Dreiblockcopolymere aus Vinylaromaten und Dienen. Schlagzähmodifizier dieses Typs sind bekannt. In der DE-AS 1 932 234, der DE-AS 2 000 118 sowie der DE-OS 2 255 930 sind unterschiedlich aufgebaute vinylaromatische und Dienblöcke umfassende elastomere Blockcopolymerisate beschrieben. Die Verwendung entsprechender hydrierter Blockcopolymerisate gegebenenfalls im Gemisch mit der nicht hydrierten Vorstufe als Schlagzähmodifizier ist beispielsweise beschrieben in der DE-OS 2 750 515, DE-OS 2 434 848, DE-OS 3 038 551, EP-A-0 080 666 und WO 83/01254. Auf die Offenbarung obiger Druckschriften wird hiermit ausdrücklich Bezug genommen. In Frage kommen in diesem Zusammenhang u.a. auch hydrierte Styrol-Butadien-Dreiblockcopolymere (SEBS), wie das Handelsprodukt Kraton<sup>®</sup> 1651, oder hydrierte Styrol-Isopren-Zweiblockcopolymere (SEP), wie das Handelsprodukt Kraton<sup>®</sup> 1701 (beides Produkte der Fa. Shell). Selbstverständlich können auch Mischungen von Zweiblock- und Dreiblockcopolymeren eingesetzt werden.

**[0076]** Bevorzugte Vinylaromaten sind Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Vinyltoluol oder Mischungen dieser Verbindungen. Bevorzugte Diene sind Butadien, Isopren, Plperylene, 1-Phenylbutadien oder Mischungen dieser Verbindungen. Eine besonders bevorzugte Monomerkombination ist Butadien und Styrol.

**[0077]** Besonders bevorzugt werden die Weichblöcke aus 31 bis 75 Gew.-% Styrol und 25 bis 69 Gew.-% Butadien aufgebaut. Ganz besonders bevorzugt werden Weichblöcke, die einen Butadienanteil von 34 bis 69 Gew.-% und einen Styrolanteil von 31 bis 66 Gew.-% enthalten.

**[0078]** Besonders bevorzugt werden Blockcopolymere aus Styrol und Butadien mit einer Monomerzusammensetzung aus 15 bis 66, insbesondere 25 bis 62 Gew.-% Dien und 34 bis 85, insbesondere 38 bis 75 Gew.-% Vinylaromaten.

**[0079]** Der Volumenanteil des Weichblocks im Festkörper des Blockcopolymeren beträgt im allgemeinen von 60 bis 95, bevorzugt von 70 bis 90, insbesondere von 80 bis 88 Vol.-%. Die Volumenanteile der aus den Vinylaromaten entstandenen Hartphase beträgt entsprechend 5 bis 40, bevorzugt 10 bis 30, insbesondere 12 bis 20 Vol.-%.

**[0080]** Eindeutig definiert werden die Blockcopolymere durch den Quotienten aus dem Volumenanteil der Weichblöcke und den Gew.-% an Dien in den Weichblöcken. Darüberhinaus sind die Blockcopolymere in der Regel durch Glasübergangstemperaturen von  $-50$  bis  $+25$ , insbesondere von  $-50$  bis  $+5^{\circ}\text{C}$  gekennzeichnet.

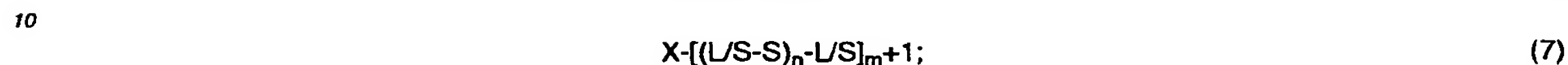
**[0081]** Insbesondere sind Vinylaromat-Dien-Blockcopolymerisate aus Blöcken einsetzbar, die eine Hartphase (Blocktyp S) und als Weichphase einen Block L/S aus Dien- und Vinylaromaten-Einheiten enthalten, der statistischen Aufbau besitzt. Der Aufbau kann dabei entlang der Kette im statistischen Mittel homogen oder inhomogen sein. Die Kettenstruktur der Blockcopolymere kann sowohl linear als auch sternförmig sein.

**[0082]** Man erhält ein solches kautschukelastisches Blockcopolymerisat dadurch, daß die Weichphase aus einem statistischen Copolymerisat eines Vinylaromaten mit einem Dien gebildet wird; statistische Copolymerisate von Vinylaromaten und Dienen erhält man durch Polymerisation in Gegenwart eines polaren Cosolvens.

**[0083]** Ein geeignetes Blockcopolymerisat kann z.B. durch eine der folgenden allgemeinen Formeln (1) bis (11) dargestellt werden:

$$(\text{S-L/S})_n; \quad (1)$$





wobei

S für einen vinylaromatischen Block,

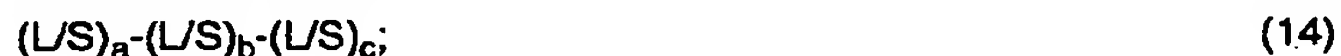
L/S für die Weichphase aus einem statistisch aus Dien- und vinylaromatischen Einheiten aufgebauten Block steht,

25 X den Rest eines n-funktionellen Initiators,

Y den Rest eines m-funktionellen Kopplungsmittels und

m,n natürliche Zahlen von 1 bis 10 bedeuten.

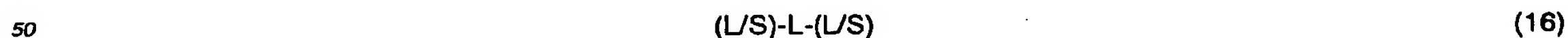
30 [0084] Bevorzugt ist ein Blockcopolymerisat der allgemeinen Formeln S-L/S-S, X-[-L/S-S]<sub>2</sub> und Y-[-L/S-S]<sub>2</sub> (Bedeutung der Abkürzungen wie vorstehend) und besonders bevorzugt ein Blockcopolymerisat, dessen Weichphase unterteilt ist in Blöcke



40 wobei die Indices a, b, c für unterschiedliche Strukturen in dem Sinne stehen, daß das Vinylaromat/Dien-Verhältnis in den einzelnen Blöcken L/S unterschiedlich ist oder sich innerhalb eines Blocks in den Grenzen (L/S)<sub>a</sub>(L/S)<sub>b</sub> kontinuierlich ändert, wobei die Glasübergangstemperatur T<sub>g</sub> jedes Teilblocks unter 25°C liegt.

[0085] Ein Blockcopolymerisat, das mehrere Blöcke L/S und/oder S mit unterschiedlicher Molmasse je Molekül aufweist, ist ebenfalls bevorzugt.

45 [0086] Ebenso kann an die Stelle eines ausschließlich aus vinylaromatischen Einheiten aufgebauten Blocks S ein Block L treten, da es insgesamt lediglich darauf ankommt, daß ein kautschukelastisches Blockcopolymerisat gebildet wird. Solche Copolymerisate können z.B. eine der Strukturen (15) bis (18) haben



[0087] Bevorzugte Vinylaromaten sind Styrol, o-Methylstyrol, Vinyltoluol oder Mischungen dieser Verbindungen. Bevorzugte Diene sind Butadien, Isopren, Piperylen, 1-Phenylbutadien oder Mischungen dieser Verbindungen. Eine besonders bevorzugte Monomerkombination ist Butadien und Styrol.

**[0088]** Besonders bevorzugt sind die Weichblöcke aus 25 bis 75 Gew.-% Styrol und 25 bis 75 Gew.-% Butadien aufgebaut. Insbesondere bevorzugt sind Weichblöcke, die einen Butadienanteil von 34 bis 69 Gew.-% und einen Styrolanteil von 31 bis 66 Gew.-% enthalten.

**[0089]** Der Gewichtsanteil des Diens im gesamten Blockcopolymer liegt im Falle der Monomerkombination Styrol/Butadien bei 15 bis 65 Gew.-%, derjenige der vinylaromatischen Komponente entsprechend bei 85 bis 35 Gew.-%. Besonders bevorzugt sind Butadien-Styrol-Blockcopolymere mit einer Monomierzusammensetzung aus 25 bis 60 Gew.-% Dien und 75 bis 40 Gew.-% an vinylaromatischer Verbindung.

**[0090]** Die Blockcopolymere sind durch anionische Polymerisation in einem unpolaren Lösungsmittel unter Zusatz eines polaren Cosolvens erhältlich. Es besteht dabei die Vorstellung, daß das Cosolvens gegenüber dem Metallkation als Lewis-Base wirkt. Als Lösungsmittel werden bevorzugt aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Methylcyclohexan, verwendet. Als Lewis-Basen werden polare aprotische Verbindungen, wie Ether und tertiäre Amine, bevorzugt. Beispiele für besonders effektive Ether sind Tetrahydrofuran und aliphatische Polyether wie Diethylenglycol-dimethylether. Als tertiäre Amine sind Tributylamin und Pyridin zu nennen. Das polare Cosolvens wird dem unpolaren Lösungsmittel in einer geringen Menge, z.B. von 0,5 bis 5 Vol.-%, zugesetzt. Besonders bevorzugt ist Tetrahydrofuran in einer Menge von 0,1 bis 0,3 Vol.-%. Erfahrungsgemäß kommt man mit einer Menge von 0,2 Vol.-% in den meisten Fällen aus.

**[0091]** Durch die Dosierung und Struktur der Lewis-Base werden die Copolymerisationsparameter und der Anteil an 1,2- bzw. 1,4-Verknüpfungen der Dieneinheiten bestimmt. Geeignete Polymere haben z.B. einen Anteil von 15 bis 40 % an 1,2-Verknüpfungen und 85 bis 60 % an 1,4-Verknüpfungen bezogen auf alle Dieneinheiten.

**[0092]** Die anionische Polymerisation wird mittels metallorganischer Verbindungen initiiert. Bevorzugt sind Verbindungen der Alkalimetalle, besonders des Lithiums. Beispiele für Initiatoren sind Methyllithium, Ethyllithium, Propyllithium, n-Butyllithium, s-Butyllithium und t-Butyllithium. Die metallorganische Verbindung wird als Lösung in einem chemisch indifferenten (inerten) Kohlenwasserstoff zugesetzt. Die Dosierung richtet sich nach dem angestrebten Molekulargewicht des Polymers, liegt aber in der Regel im Bereich von 0,002 bis 5 Mol%, wenn man sie auf die Monomeren bezieht.

**[0093]** Die Polymerisationstemperatur kann 0 bis 130°C betragen. Bevorzugt wird der Temperaturbereich von 30 bis 100°C.

**[0094]** Für die mechanischen Eigenschaften ist der Volumenanteil der Weichphase im Festkörper von entscheidender Bedeutung. Erfahrungsgemäß liegt der Volumenanteil der aus Dien- und vinylaromatischen Sequenzen aufgebauten Weichphase bei 60 bis 95, bevorzugt bei 70 bis 90 und besonders bevorzugt bei 80 bis 90 Vol.-%. Die aus den vinylaromatischen Monomeren entstandenen Blöcke S bilden die Hartphase, deren Volumenanteil entsprechend 1 bis 40, bevorzugt 10 bis 30 und besonders bevorzugt 10 bis 20 Vol.-% ausmacht.

**[0095]** Meßbar ist der Volumenanteil der beiden Phasen mittels kontrastierter Elektronenmikroskope oder Festkörper-NMR-Spektroskopie. Der Anteil der vinylaromatischen Blöcke läßt sich nach Osmiumabbau des Polydienanteils durch Fällern und Auswiegen bestimmen. Das künftige Phasenverhältnis eines Polymers läßt sich auch aus den eingesetzten Monomermengen berechnen, wenn man jedesmal vollständig auspolymerisieren läßt.

**[0096]** Eindeutig definiert wird das Blockcopolymer durch den Quotienten aus dem Volumenanteil in Prozent der aus den L/S-Blöcken gebildeten Weichphase und dem Anteil an Dieneinheiten in der Weichphase, der für die Kombination Styrol/Butadien zwischen 25 und 70 Gew.-% liegt.

**[0097]** Durch den statistischen Einbau der vinylaromatischen Verbindungen in den Weichblock des Blockcopolymeren und die Verwendung von Lewis-Basen während der Polymerisation wird die Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) beeinflusst. Die Glasübergangstemperatur des gesamten Copolymers beträgt vorzugsweise -50°C bis +25°C, bevorzugt weniger als 0°C.

**[0098]** Das Molekulargewicht des Blocks S beträgt vorzugsweise 1000 bis 200000, insbesondere 3000 und 80000 [g/mol]. Innerhalb eines Moleküls können S-Blöcke unterschiedliche Molmasse haben.

**[0099]** Das Molekulargewicht des Blocks L/S beträgt üblicherweise von 2000 bis 250000 [g/mol]; bevorzugt sind Werte von 5000 bis 150000 [g/mol].

**[0100]** Auch Block L/S kann wie Block S innerhalb eines Moleküls unterschiedliche Molekulargewichtswerte einnehmen.

**[0101]** Das Kupplungszentrum X wird durch die Umsetzung der lebenden anionischen Kettenenden mit einem mindestens bifunktionellen Kupplungsagens gebildet. Beispiele für derartige Verbindungen sind in den US-Patentschriften 3,985,830; 3,280,084; 3,637,554 und 4,091,053 zu finden. Bevorzugt werden z.B. epoxidierte Glyceride wie epoxidiertes Leinsamenöl oder Sojaöl eingesetzt; geeignet ist auch Divinylbenzol. Speziell für die Dimerisierung sind Dichlordialkylsilane, Dialdehyde, wie Terephthalaldehyd, und Ester, wie Ethylformiat oder -benzoat, geeignet.

**[0102]** Bevorzugte Polymerstrukturen sind S-L/S-S, X-[-L/S-S]<sub>2</sub> und Y-[-L/S-S]<sub>2</sub>, wobei der statistische Block L/S selbst wieder in Blöcke L1/S1-L2/S2-L3/S3... unterteilt sein kann. Bevorzugt besteht der statistische Block aus 2 bis 15 statistischen Teilblöcken, besonders bevorzugt aus 3 bis 10 Teilblöcken. Die Aufteilung des statistischen Blocks L/S in möglichst viele Teilblöcke L<sub>n</sub>/S<sub>n</sub> bietet den entscheidenden Vorteil, daß auch bei einem Zusammensetzungsgradien-

ten innerhalb eines Teilblocks Ln/Sn, wie er sich in der anionischen Polymerisation unter praktischen Bedingungen nur schwer vermeiden läßt, sich der L/S-Block insgesamt wie ein nahezu perfektes statistisches Polymer verhält. Es bietet sich deshalb an, weniger als die theoretische Menge an Lewis-Base zuzusetzen, was den Anteil 1,4-Dienverknüpfungen erhöht, die Glasstemperatur  $T_g$  absenkt und die Vernetzungsanfälligkeit des Polymeren mindert. Ein größerer oder ein kleinerer Anteil der Teilblöcke kann mit einem hohen Dienanteil ausgestattet werden. Dies bewirkt, daß das Polymer auch unterhalb der Glasstemperatur der überwiegenden L/S-Blöcke eine Restzähigkeit behält und nicht vollständig versprödet.

[0103] Alle oben angegebenen Gewichts- und Volumenangaben beziehen sich auf die Monomerkombination Butadien/Styrol. Diese Angaben können jedoch ohne weiteres auf andere zu Styrol und Butadien technisch äquivalente Monomere umgerechnet werden.

[0104] Die Blockcopolymeren können dadurch aufgearbeitet werden, daß die Carbanionen mit einem Alkohol, wie Isopropanol, protoniert werden, die Reaktionsmischung angesäuert wird, z.B. mit einem Gemisch aus  $\text{CO}_2$  und Wasser und das Lösungsmittel entfernt wird. Die Blockcopolymeren können Oxidationsinhibitoren und Antiblockmittel enthalten.

[0105] Auch Mischungen obiger Schlagzähmodifizier sind einsetzbar.

[0106] Als Komponente E enthalten die Zusammensetzungen Flammenschutzmittel in Mengen von 1 bis 20, bevorzugt von 1 bis 18, insbesondere von 1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung an Komponente E.

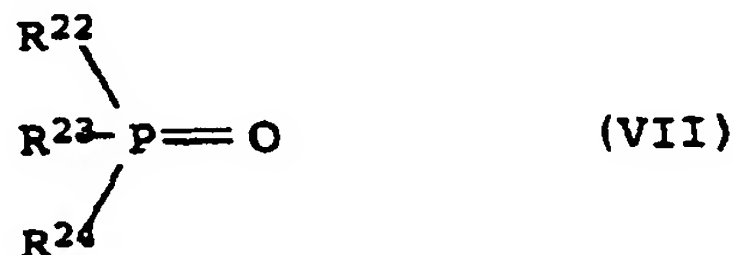
[0107] Als Flammenschutzmittel können phosphororganische Verbindungen, wie Phosphate oder Phosphinoxide eingesetzt werden.

[0108] Beispiele für Phosphinoxide sind Triphenylphosphinoxid, Tritolylphosphinoxid, Trisnonylphenylphosphinoxid, Tricyclohexylphosphinoxid, Tris-(n-butyl)-phosphinoxid, Tris-(n-hexyl)-phosphinoxid, Tris-(n-octyl)-phosphinoxid, Tris-(cyanoethyl)-phosphinoxid, Benzylbis(cyclohexyl)-phosphinoxid, Benzylbisphenylphosphinoxid, Phenylbis-(n-hexyl)-phosphinoxid. Besonders bevorzugt eingesetzt werden Triphenylphosphinoxid, Tricyclohexylphosphinoxid, Tris-(n-octyl)-phosphinoxid oder Tris-(cyanoethyl)-phosphinoxid.

[0109] Als Phosphate kommen vor allem alkyl- und arylsubstituierte Phosphate in Betracht. Beispiele sind Phenylbisdodecylphosphat, Phenylbisneopentylphosphat, Phenylethylhydrogenphosphat, Phenyl-bis-(3,5,5-trimethylhexylphosphat), Ethyldiphenylphosphat, Bis-(2-ethylhexyl)-p-tolyl-phosphat, Tritolylphosphat, Trixylylphosphat, Trimesitylphosphat, Bis-(2-ethylhexyl)-phenylphosphat, Tris-(nonylphenyl)-phosphat, Bis-(dodecyl)-p-(tolyl)-phosphat, Tricresylphosphat, Triphenylphosphat, Di-butylphenylphosphat, p-Tolyl-bis-(2,5,5-trimethylhexyl)-phosphat, 2-Ethylhexyldiphenylphosphat. Besonders geeignet sind Phosphorverbindungen, bei denen jedes R ein Aryl-Rest ist. Ganz besonders geeignet ist dabei Triphenylphosphat, Trixylylphosphat sowie Trimesitylphosphat. Des weiteren können auch cyclische Phosphate eingesetzt werden. Besonders geeignet ist hierbei Diphenylpentaerythritol-diphosphat.

[0110] Darüber hinaus können Mischungen unterschiedlicher Phosphorverbindungen verwendet werden. Bevorzugt werden beispielsweise Mischungen, die aufgebaut sind aus

a) mindestens einem Phosphinoxid der allgemeinen Formel



wobei  $\text{R}^{22}$ ,  $\text{R}^{23}$  und  $\text{R}^{24}$  gleiche oder verschiedene Alkyl-, Aryl-, Alkylaryl- oder Cycloalkylgruppen mit 8 bis 40 C-Atomen bedeuten und

β) mindestens einem Phosphat der allgemeinen Formel



in der die Substituenten  $\text{R}^{25}$ ,  $\text{R}^{26}$  und  $\text{R}^{27}$  gleiche oder verschiedene Alkyl-, Aryl-, Alkylaryl- oder Cycloalkylgrup-



pen mit 8 bis 40 C-Atomen bedeuten,  
sowie

$\gamma$ ) einer Borverbindung.

5

**[0111]** Besonders bevorzugt sind Mischungen aus folgenden Phosphinoxid  $\alpha$ )- und Phosphat  $\beta$ )-Kombinationen: Triphenylphosphinoxid-Triphenylphosphat oder Trixylylphosphat, Tricyclohexylphosphinoxid und Triphenylphosphat, Tris(cyanoethyl)phosphinoxid und Triphenylphosphat, Tris-(n-octyl)-phosphinoxid und Triphenylphosphat. Es können auch Mischungen aus mehreren Phosphinoxiden und Phosphaten eingesetzt werden, wie etwa die Mischung Triphenylphosphinoxid, Triphenylphosphat, Trixylylphosphat.

10

**[0112]** Unter Borverbindungen  $\gamma$ ) sollen sowohl anorganische als auch organische Borverbindungen verstanden werden.

**[0113]** Beispiele für anorganische Borverbindungen sind Borsäure,  $B_2O_3$  und Salze der Borsäure, bevorzugt mit Alkali- oder Erdalkalimetallen. Besonders bevorzugt sind Borsäure, Natriumborat oder Boroxid.

15

**[0114]** Organische Borverbindungen  $\gamma$ ) sind beispielsweise Tetraphenylborate, z.B. Natriumtetraphenylborat und Tribenzylborat.

**[0115]** Die Zusammensetzung der Mischung beträgt im allgemeinen (bezogen auf den Gehalt der gesamten Mischung)

20

$\alpha$ ) 1 bis 98,9, bevorzugt 10 bis 85 und insbesondere 20 bis 70 Gew.-%,

$\beta$ ) 1 bis 98,9, bevorzugt 10 bis 85 und insbesondere 20 bis 70 Gew.-%,

$\gamma$ ) 0,1 bis 70, bevorzugt 5 bis 50 und insbesondere 10 bis 30 Gew.-%.

25

**[0116]** Darüberhinaus sind phosphororganische Verbindungen der allgemeinen Formeln IX bis XI als Flamm-  
schutzmittel geeignet.

30

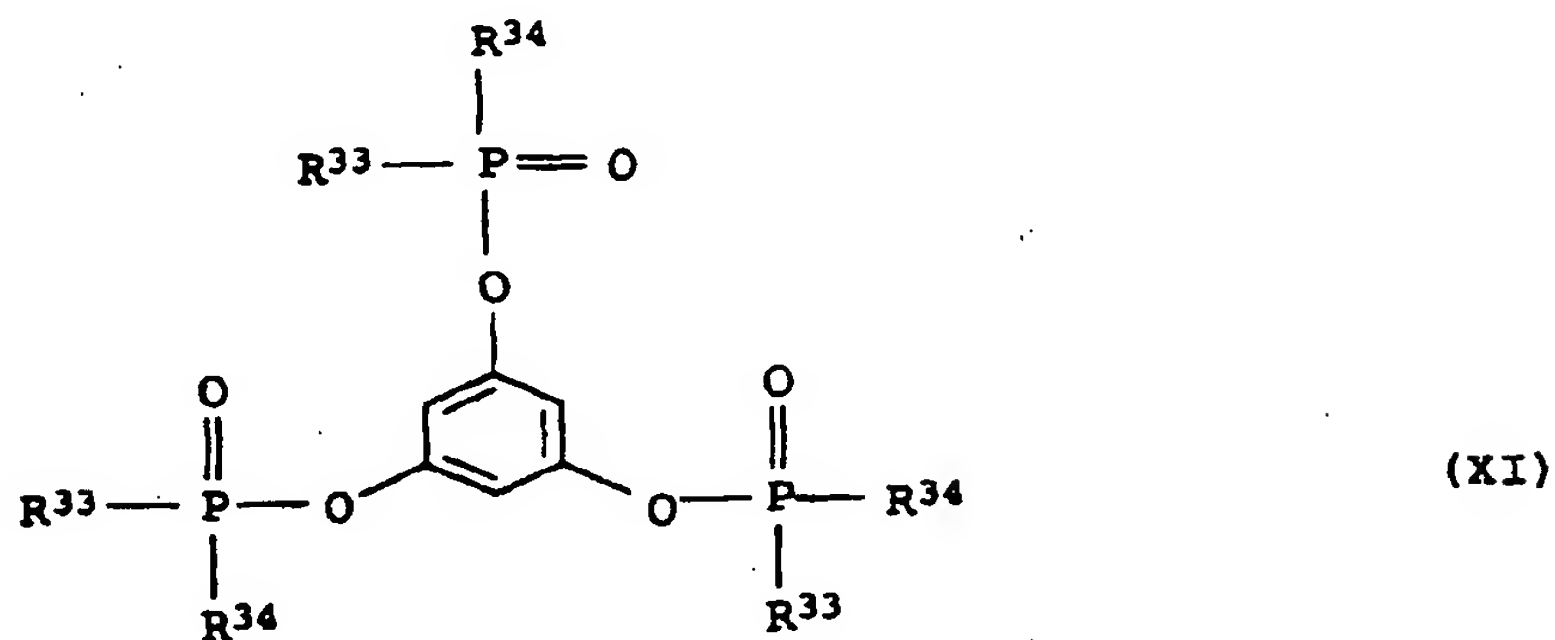
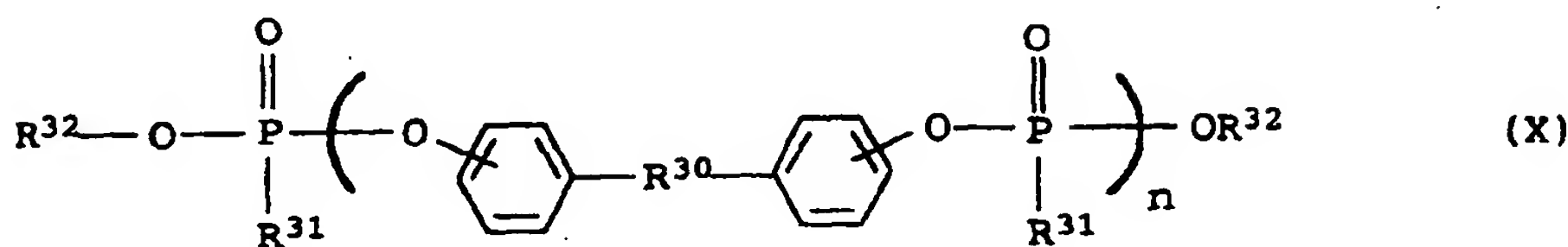
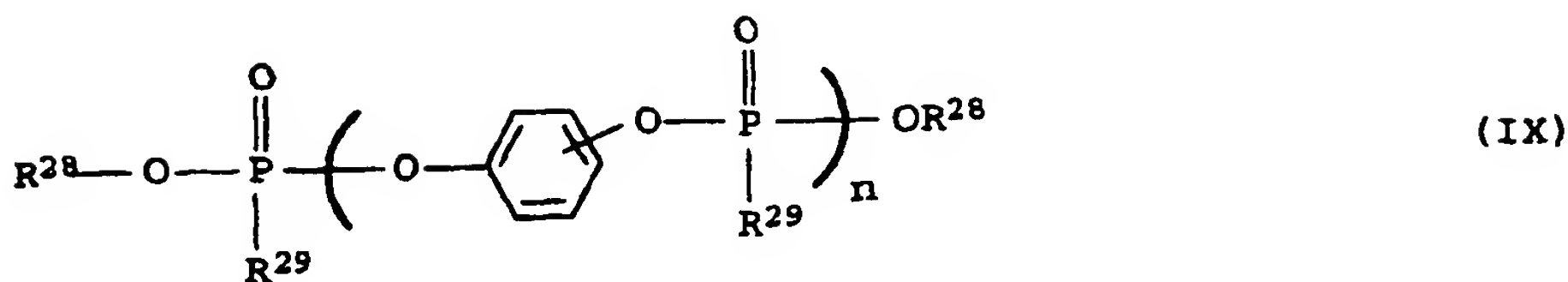
35

40

45

50

55



wobei  $\text{R}^{28}$  und  $\text{R}^{32}$  Alkyl- oder Aryl-,  $\text{R}^{29}$ ,  $\text{R}^{31}$ ,  $\text{R}^{33}$  und  $\text{R}^{34}$  Alkyl-, Aryl-, Alkoxy oder Aryloxy,  $n$  und  $p$  eine ganze Zahl von 1 bis 30 bedeuten,  $\text{R}^{30}$  Alkylen,  $-\text{SO}_2-$ ,  $-\text{CO}-$ ,  $-\text{N}=\text{N}-$ ,  $\text{R}^{35}-\text{P}=\text{O}$  bedeutet, wobei  $\text{R}^{35}$  Alkyl-, Aryl- oder Alkylaryl- ist.

[0117] Meist werden Mischungen verschiedener Oligomerer oder Isomerer dieser phosphororganischen Verbindungen eingesetzt.

[0118] Das Molekulargewicht beträgt im allgemeinen nicht mehr als 1 000, bevorzugt 150 bis 800.

[0119] Als Flammenschutzmittel sind schließlich auch solche Verbindungen geeignet, die Phosphor-Stickstoff-Bindungen enthalten, wie Phosphonnitrilchlorid, Phosphorsäureesteramide, Phosphorsäureesteramine, Phosphorsäureamide, Phosphonsäureamide, Phosphinsäureamide, Tris(aziridinyl)-phosphinoxid oder Tetrakis(hydroxymethyl)phosphoniumchlorid. Diese entflammungshemmenden Additive sind größtenteils im Handel erhältlich. Auch roter Phosphor kommt als Flammenschutzmittel in Frage.

[0120] Weiterhin können als Flammenschutzmittel polymere Siloxanverbindungen oder Borverbindungen, wie in der EP-A 0 714 951 beschrieben, eingesetzt werden. Als siliziumhaltige Flammenschutzmittel kommen solche aus der Gruppe der Siloxanopolymere, zum Beispiel Polyphenylenether/- oder Polyetherimid/siloxanopolymere in Frage. Derartige Polysiloxane sind im Handel erhältlich. Unter geeignete Borverbindungen fallen sowohl anorganische als auch organische Borverbindungen, beispielsweise Borsäure, Metallborate, Phosphate der Borsäure oder Perborate, insbesondere Metallborate oder -perborate, wie Alkalimetallborate (z.B. Natrium oder Kalium), Erdalkalimetallborate (z.B. Calcium, Barium oder Magnesium) oder Übergangsmetallborate wie Zinkborat. Die Metallborate und -perborate werden bevorzugt in wasserfreier Form eingesetzt. Der Anteil der Borverbindungen an den erfindungsgemäßen Formmassen liegt vorzugsweise, bezogen auf die Menge an Bor, im Bereich von 0,02 bis 5, bevorzugt von 0,2 bis 1 Gew.-%.

[0121] Als Komponente F können die Zusammensetzungen Zusatzstoffe oder Verarbeitungshilfsmittel oder deren Mischungen enthalten. Der Anteil der Komponente F beträgt im allgemeinen von 0 bis 60 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung. Bevorzugt beträgt er nicht mehr als 50 Gew.-% und insbesondere nicht mehr als 30 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung.

[0122] Als Zusatzstoffe seien genannt Hitze- und Lichtstabilisatoren, Gleit- und Entformungsmittel, Färbemittel, wie Farbstoffe und Pigmente in üblichen Mengen. Weitere Zusatzstoffe sind Verstärkungsmittel wie Glasfasern, Kohlenstoff-Fasern, aromatische Polyamidfasern und/oder Füllstoffe, Gipsfasern, synthetische Calciumsilikate, Kaolin, calciniertes Kaolin, Wollastonit, Talkum und Kreide.

5 [0123] Des weiteren kommen Gleitmittel wie Polyethylenwachs als Zusatzstoffe in Betracht.

[0124] Ruße oder Titandioxid können beispielsweise als Pigmente verwendet werden.

[0125] Bei Verwendung von  $\text{TiO}_2$  liegt die mittlere Teilchengröße in der Regel im Bereich von 50 bis 400 nm, insbesondere von 150 bis 240 nm. Technische Verwendung finden Rutil und Anatas, die gegebenenfalls mit Metalloxiden, z.B. Aluminiumoxiden, Siliciumoxiden, Oxiden des Zn oder Siloxanen beschichtet sind.

10 [0126] Als Ruße sollen mikrokristalline, feinteilige Kohlenstoffe verstanden werden (vgl. Kunststofflexikon, 7. Auflage 1980).

[0127] Als geeignet seien die Ofenruße, Acetylenruße, Gasruße sowie die durch thermische Herstellung erhältlichen Thermalruße genannt.

[0128] Die Teilchengrößen liegen vorzugsweise im Bereich von 0,01 bis 0,1  $\mu\text{m}$  und die Oberflächen im Bereich von  $10^2$  bis  $10^4 \text{ m}^2/\text{g}$  (BET/ASTM D 3037) bei DBP-Absorptionen von  $10^2$  bis  $10^3 \text{ ml}/100 \text{ g}$  (ASTM D 2414).

15 [0129] Wesentlich ist bei den Glas- und Kohlenstofffasern der Komponente F) die mittlere Faserlänge  $l_{50}$  im Granulat oder im Formkörper, da diese Formkörper ein sehr gutes mechanischen Eigenschaftsprofil aufweisen, wenn die mittlere Faserlänge  $l_{50}$  150 bis 400  $\mu\text{m}$ , bevorzugt 170 bis 300  $\mu\text{m}$  und insbesondere 180 bis 280  $\mu\text{m}$  beträgt. Als mittlere Faserlänge  $l_{50}$  wird im allgemeinen der Wert bezeichnet, bei dem 50 % der Fasern eine kleinere und 50 % der Fasern eine größere Länge als der  $l_{50}$ -Wert aufweisen. Im allgemeinen haben die verwendeten Fasern einen Durchmesser im Bereich von 6 bis 20  $\mu\text{m}$ .

[0130] Die Glasfasern können sowohl alkalimetallhaltig als auch frei von Alkalimetallen sein. Bei der Verwendung von Glasfasern können diese zur besseren Verträglichkeit mit dem Thermoplasten mit einer Schlichte, z.B. Polyurethan oder Epoxid und einem Haftvermittler, z.B. Aminotrialkoxisilanen ausgerüstet sein. Im übrigen können auch die unter Komponente C) aufgeführten Schlichtematerialien zur Anwendung kommen.

25 [0131] Die Einarbeitung dieser Glasfasern kann sowohl in Form von Kurzglasfasern als auch in Form von Endlossträngen (Rovings) erfolgen.

[0132] Oxidationsverzögerer und Hitze- bzw. Wärmestabilisatoren, die den erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen zugesetzt werden können, sind z.B. Halogenide von Metallen der Gruppe I des Periodensystems, z.B. Natrium-, Kalium-, Lithium-Halogenide, ggf. in Verbindung mit Kupfer-(I)-Halogeniden, z.B. Chloriden, Bromiden oder Iodiden. Weiterhin können Zinkfluorid und Zinkchlorid verwendet werden. Ferner sind sterisch gehinderte Phenole, Hydrochinone, substituierte Vertreter dieser Gruppe und Mischungen dieser Verbindungen, vorzugsweise in Konzentrationen bis zu 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Mischung, einsetzbar.

35 [0133] Beispiele für Licht- bzw. UV-Stabilisatoren sind verschiedene substituierte Resorcine, Salicylate, Benzotriazole und Benzophenone, die im allgemeinen in Mengen bis zu 2 Gew.-% eingesetzt werden.

[0134] Materialien zur Erhöhung der Abschirmung gegen elektromagnetische Wellen, wie Metallflocken, -pulver, -fasern, metallbeschichtete Füllstoffe und leitfähige Polymere können ebenfalls mitverwendet werden.

40 [0135] Gleit- und Entformungsmittel, die in der Regel in Mengen bis zu 1 Gew.-% der thermoplastischen Masse zugesetzt werden, sind z.B. Stearinsäure, Stearylalkohol, Stearinsäurealkylester und -amide sowie Ester des Penterythrits mit langkettigen Fettsäuren.

[0136] Unter Zusatzstoffe fallen auch Stabilisatoren, die die Zersetzung des roten Phosphors als Flammenschutzmittel E) in Gegenwart von Feuchtigkeit und Luftsauerstoff verhindern. Als Beispiele seien Verbindungen des Cadmiums, Zinks, Aluminiums, Silbers, Eisens, Kupfers, Antimons, Zinns, Magnesiums, Mangans, Vanadiums, Bors, Aluminiums und Titans genannt. Besonders geeignete Verbindungen sind z.B. Oxide der genannten Metalle, ferner Carbonate oder Oxidcarbonate, Hydroxide sowie Salze organischer oder anorganischer Säuren wie Acetate oder Phosphate bzw. Hydrogenphosphate und Sulfate.

50 [0137] Die Herstellung der erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen erfolgt zweckmäßigerweise durch Mischen der Komponenten bei Temperaturen im Bereich von 250 bis 320°C in üblichen Mischvorrichtungen, wie Knetern, Banburymischen und Einschneckenextrudern, vorzugsweise mit einem Zweisneckenextruder. Um eine möglichst homogene Formmasse zu erhalten, ist eine intensive Durchmischung notwendig. Die Reihenfolge des Mischens der Komponenten kann variiert werden, es können zwei oder gegebenenfalls drei Komponenten vorgemischt sein oder es können auch alle Komponenten gemeinsam gemischt werden.

[0138] Aus den erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen lassen sich z.B. durch Spritzguß oder Extrusion Formkörper herstellen. Sie können weiterhin zur Herstellung von Folien oder Halbzeugen im Tiefzieh- oder Blasverfahren verwendet werden.

55 [0139] Die erhaltenen Formkörper verfügen über eine gute Fließfähigkeit bei gleichzeitig guter Zähigkeit. Des weiteren weisen die erfindungsgemäßen Materialien einen effektiven Flammenschutz und keine Abtropfneigung gemäß UL 94 auf. Von besonderem Vorteil ist, daß die erfindungsgemäßen Formmassen bzw. die daraus erhältlichen Formkörper

ausgezeichnet wärmeformbeständig sind.

[0140] Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiel näher erläutert.

Beispiele:

[0141] Die Komponenten A) bis F) der erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmasse wurden auf einem Zweischneckenextruder (ZSK 53 der Fa. Werner & Pfleiderer) bei Temperaturen im Bereich von 270 bis 310°C gemischt, aufgeschmolzen, extrudiert, anschließend granuliert und getrocknet.

[0142] Aus den folgenden Komponenten wurden Formmassen hergestellt und anwendungstechnisch untersucht:

Komponente A-1

Ultrahochmolekulares syndiotaktisches Polystyrol:  $M_w = 1.980.000$  g/mol,  $M_w/M_n = 3,4$ , Schmelzpunkt = 270,1°C, syndiotaktischer Anteil in Triaden = 98,5 % (bestimmt mittels  $^{13}\text{C}$ -MNR).

Komponente A-V1

Hochmolekulares ataktisches Polystyrol, hergestellt mittels anionischer Polymerisation gemäß D.B. Priddy, M. Pirc, J. of Appl. Polymer Science 37, 393-402 (1989):

$M_w = 1.000.000$  g/mol,  $M_w/M_n = 1,8$ .

Der Schmelzpunkt der Komponente A wurde mittels Differentialthermoanalyse an einem Gerät Thermal Analyst 2000 mit DSC Modul 912 der Fa. TA Instruments bestimmt. Die Molekulargewichte wurden mit Hilfe der Gel-permeationschromatographie an Shodex UT 807 und UT 806 mit 1,2,4-Trichlorbenzol als Eluens bei 130°C gegen Polystyrolstandards ermittelt.

Komponente B-1

Poly-2,6-dimethyl-1,4-phenylenether mit einem mittleren Molekulargewicht ( $M_w$ ) von 40.000 g/mol.

Komponente C-1

Schlagfestes Polystyrol ( $M_w/M_n = 2,4$ ) mit 9 Gew.-% Polybutadien und Zellteilchenmorphologie, mittlere Teilchengröße der Weichkomponente von 1,9 µm. Die Viskositätszahl (VZ) der Hartmatrix betrug 80 ml/g (0,5 %ig in Toluol bei 23°C).

Komponente C-2

Schlagfestes Polystyrol ( $M_w/M_n = 2,3$ ) mit 11 Gew.-% Polybutadien und Zellteilchenmorphologie, mittlere Teilchengröße der Weichkomponente von 3,5 µm. Die Viskositätszahl (VZ) der Hartmatrix betrug 80 ml/g (0,5 %ig in Toluol bei 23°C).

Komponente D-1

Hydriertes Styrol-Butadien-Dreiblockcopolymer (SEBS) mit einem Styrolgehalt von 29 Gew.-% (Kraton® 1701, Fa. Shell).

Komponente E-1

Resorcinoldiphosphat (z.B. Fyroxflex® RDP der Fa. Akzo).

Komponente F-1

Ruß (z.B. Black Pearls® 880 der Fa. Cabot) (als 15%iger Batch in Polystyrol,  $M_w/M_n = 2,4$ ; Viskositätszahl (VZ) 80 ml/g (0,5 %ig in Toluol bei 23°C).

[0143] Das getrocknete Granulat aus den Komponenten A) bis F) wurde bei 280°C zu

i) Flachstäben (127 x 12,7 x 1,6 mm) für die Brandprüfung gemäß UL-94 und

ii) gekerbten Normkleinstäben für die Bestimmung der Kerbschlagzähigkeit 'ak' bei 23°C gemäß ISO 179 verarbeitet.

[0144] Die Wärmeformbeständigkeit (Vicat B) der Proben wurde gemäß ISO 306 und die Fließfähigkeit (MVI) entsprechend DIN 53 735 bei 250°C und einer Belastung von 21,6 kg ermittelt.

[0145] Um die Flammfestigkeiten und das Abtropfverhalten zu messen, wurden die Flachstäbe nach UL-94 beflammt.

**[0146]** Die Einstufung eines flammgeschützten Thermoplasten in die Brandklasse UL-94 V0 erfolgt, wenn folgende Kriterien erfüllt sind:

**[0147]** Bei einem Satz von 5 Proben der Abmessungen 127 x 12,7 x 1,6 mm dürfen alle Proben nach zweimaliger Beflammung von 10 s Zeitdauer mit einer offenen Flamme (Höhe 19 mm) nicht länger als 10 s nachbrennen. Die

5 Summe der Nachbrennzeiten bei 10 Beflammungen von 5 Proben darf nicht größer sein als 50 s. Es darf kein brennendes Abtropfen, vollständiges Abbrennen oder ein Nachglühen von länger als 30 s erfolgen. Die Einstufung in die Brandklasse UL 94 V1 erfordert, daß die Nachbrennzeiten nicht länger als 30 s sind und daß die Summe der Nachbrennzeiten von 10 Beflammungen von 5 Proben nicht größer als 250 s ist. Das Nachglühen darf nicht länger als 60 s dauern. Die übrigen Kriterien sind identisch mit den oben erwähnten. Eine Einstufung in die Brandklasse UL 94

10 V2 erfolgt dann, wenn es bei Erfüllung der übrigen Kriterien zur Einstufung UL 94 V1 zu brennendem Abtropfen kommt. **[0148]** Die Zusammensetzungen und Eigenschaften der thermoplastischen Formmassen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

Beispiel Nr.	1 <sup>a)</sup>	2	3
Komponente [Gew.-%]			
A-1	-	3	3
A-V1	3	-	-
B-1	40	40	40
C-1	41	41	37
C-2	-	-	4
D-1	3	3	3
E-1	10	10	10
F-1	3	3	3
Eigenschaften			
Vicat B [°C]	105	110	109
$a_k$ [kJ/m <sup>2</sup> ]	10,6	11,4	12,1
UL 94	V-2	V-1	V-1
MVI [ml/10 min]	163	168	179

<sup>a)</sup> Vergleichsversuch

40 **[0149]** Die thermoplastischen Formmassen, die die erfindungsgemäßen Antitropfmittel enthalten, zeichnen sich durch gute mechanische Eigenschaften, gute Fließfähigkeit, geringe Abtropfneigung und gute Wärmeformbeständigkeit aus.

#### 45 Patentansprüche

1. Flammgeschützte thermoplastische Formmassen, enthaltend als wesentliche Komponenten

50 A) 0,5 bis 15 Gew.-% an hochmolekularem syndiotaktischen Polymer auf der Basis von vinylaromatischen Monomeren,

B) 1 bis 97,5 Gew.-% Polyphenylenether,

C) 1 bis 64,0 Gew.-% vinylaromatische amorphe Polymere,

55 D) 0 bis 50 Gew.-% Schlagzähmodifizier,

E) 1 bis 20 Gew.-% Flammschutzmittel sowie

F) 0 bis 60 Gew.-% Zusatzstoffe oder Verarbeitungshilfsmittel oder deren Mischungen.

2. Flammgeschützte thermoplastische Formmassen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie

A) 0,5 bis 10 Gew.-% an hochmolekularem syndiotaktischen Polymer auf der Basis von vinylaromatischen Monomeren,

B) 10 bis 93,5 Gew.-% Polyphenylenether,

C) 5 bis 62,0 Gew.-% vinylaromatische amorphe Polymere,

D) 0 bis 40 Gew.-% Schlagzähmodifizier,

E) 1 bis 18 Gew.-% Flammenschutzmittel sowie

F) 0 bis 50 Gew.-% Zusatzstoffe oder Verarbeitungshilfsmittel oder deren Mischungen

enthalten, wobei die Summe der Komponenten A) bis F) stets 100 Gew.-% ergibt.

3. Flammgeschützte thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man syndiotaktisches Polystyrol mit einem Molekulargewicht  $M_w$  größer 1.500.000 g/mol und einem syndiotaktischen Anteil größer 98 %, gemessen in *rr*-Triaden mittels  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie, verwendet.

4. Flammgeschützte thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente B) Poly(2,6-dialkyl-1,4-phenylenether) eingesetzt werden.

5. Flammgeschützte thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyphenylenether B) ein mittleres Molekulargewicht ( $M_w$ ) im Bereich von 25.000 bis 50.000 g/mol aufweist.

6. Flammgeschützte thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente C) schlagfestes amorphes Polystyrol mit einem Anteil an Polybutadien im Bereich von 8 bis 17 Gew.-% eingesetzt wird.

7. Verwendung der thermoplastischen Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 für die Herstellung von Formkörpern, Folien und Fasern.

8. Formkörper, Folien und Fasern, im wesentlichen enthaltend Zusammensetzungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 6.

9. Verwendung von hochmolekularem syndiotaktischen Polymer auf der Basis von vinylaromatischen Monomeren als Antitropfmittel für thermoplastische Formmassen.

10. Halogenfreie Antitropfmittel für thermoplastische Formmassen, im wesentlichen enthaltend hochmolekulare syndiotaktische Polymere auf der Basis von vinylaromatischen Monomeren.





Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 00 11 6665

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	WO 99 28388 A (GE PLASTICS JAPAN LTD) 10. Juni 1999 (1999-06-10) * Ansprüche 1-3 * working example 4 * Tabelle 2 * * Seite 15 *	1,2,4-9	C08L71/12 C08L25/06
X	EP 0 356 857 A (IDEMITSU KOSAN CO) 7. März 1990 (1990-03-07) * Ansprüche 1,3 * * Seite 5, Zeile 19 - Zeile 33 *	1-9	
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 294 (C-0732), 26. Juni 1990 (1990-06-26) & JP 02 092947 A (IDEMITSU KOSAN CO LTD), 3. April 1990 (1990-04-03) * Zusammenfassung *	9,10	
A	WO 97 02299 A (MCKEE GRAHAM EDMUND ; BASF AG (DE); WUENSCH JOSEF (DE); HECKMANN WA) 23. Januar 1997 (1997-01-23) * Ansprüche 1,3 *	1-10	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7) C08L
A	WO 94 24206 A (DOW CHEMICAL CO) 27. Oktober 1994 (1994-10-27) * Anspruch 1 *	1-10	
A	EP 0 550 204 A (GEN ELECTRIC) 7. Juli 1993 (1993-07-07) * Ansprüche 1,13-17 *	1-10	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abchlußdatum der Recherche 22. Dezember 2000	Prüfer O'Sullivan, T
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument &amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 11 6665

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.  
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Daten des Europäischen Patentamts am 22-12-2000.  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

22-12-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9928388 A	10-06-1999	JP 11158366 A	15-06-1999
		AU 1261499 A	16-06-1999
EP 0356857 A	07-03-1990	JP 2064140 A	05-03-1990
		JP 2765863 B	18-06-1998
		JP 2218724 A	31-08-1990
		JP 2636900 B	30-07-1997
		JP 2092948 A	03-04-1990
		JP 2824067 B	11-11-1998
		AT 114696 T	15-12-1994
		AT 159747 T	15-11-1997
		AU 623170 B	07-05-1992
		AU 4089689 A	08-03-1990
		DE 68919591 D	12-01-1995
		DE 68919591 T	13-04-1995
		DE 68928419 D	04-12-1997
		DE 68928419 T	26-02-1998
		EP 0611802 A	24-08-1994
		ES 2113003 T	16-04-1998
		FI 894030 A	01-03-1990
		KR 9606158 B	09-05-1996
		KR 9606160 B	09-05-1996
		US 5109068 A	28-04-1992
JP 02092947 A	03-04-1990	JP 2744254 B	28-04-1998
WO 9702299 A	23-01-1997	DE 19524585 A	09-01-1997
		AT 188224 T	15-01-2000
		CN 1190409 A	12-08-1998
		DE 59604054 D	03-02-2000
		EP 0836625 A	22-04-1998
		ES 2142596 T	16-04-2000
		JP 11509564 T	24-08-1999
		US 6140409 A	31-10-2000
WO 9424206 A	27-10-1994	US 5391603 A	21-02-1995
		AT 160804 T	15-12-1997
		CA 2160463 A	27-10-1994
		DE 69407181 D	15-01-1998
		DE 69407181 T	10-06-1998
		EP 0698058 A	28-02-1996
		ES 2109676 T	16-01-1998
		JP 8509008 T	24-09-1996
EP 0550204 A	07-07-1993	CA 2082694 A	01-07-1993
		JP 5262933 A	12-10-1993

EPO FORM P0481

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 11 6665

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.  
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

22-12-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0550204 A		US 5461096 A	24-10-1995

---

EPO FORM P0481

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82